

CB2320023 (also submitted)  
①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 196 50 692 A 1

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 03 C 3/078  
C 03 C 3/089

②① Aktenzeichen: 196 50 692.1  
②② Anmeldetag: 6. 12. 96  
④③ Offenlegungstag: 10. 6. 98

DE 196 50 692 A 1

⑦① Anmelder:  
Schott Glaswerke, 55122 Mainz, DE

⑦② Erfinder:  
Clement, Marc, Dr., 55118 Mainz, DE; Geiler,  
Volkmar, 55126 Mainz, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

DE	43 09 701 C1
DE	26 35 140 C2
DE-PS	9 73 350
DE-AS	10 50 965
DE	43 03 474 A1
GB	20 29 401
EP	01 51 346 B1
JP	04-70 262 B2
JP	04-40 301 B2
JP	06-1 07 425 A
JP	01-1 33 956 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Bleifreie Krongläser

⑤⑦ Es wird ein bleifreies Kronglas mit den optischen Eigenschaften  $n_d$  zwischen 1,49 und 1,54 und  $v_d$  zwischen 55 und 62 beschrieben, das die folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) besitzt:  $\text{SiO}_2$  60-75;  $\text{B}_2\text{O}_3$  0-8;  $\text{Na}_2\text{O}$  0-12;  $\text{K}_2\text{O}$  0-25 mit  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  12-25;  $\text{CaO}$  0- < 5;  $\text{ZnO}$  3-15;  $\text{TiO}_2$  0- < 1;  $\text{ZrO}_2$  0-3.

DE 196 50 692 A 1

zu P. 2077 SG

Die Erfindung betrifft bleifreie Krongläser, die Brechzahlen  $n_d$  zwischen 1,49 und 1,54 und Abbezahlen  $v_d$  zwischen 55 und 62 besitzen.

- 5 Da in den letzten Jahren die Glaskomponenten  $PbO$  und  $As_2O_3$  in der Öffentlichkeit als umweltbelastend in die Diskussion gekommen sind, geht auch bei optischen Geräten der Trend zu Gläsern, die frei von  $PbO$  und auch von  $As_2O_3$  sind. Daher sollten solche Gläser mit den jeweiligen optischen Eigenschaften z. B. bzgl. Brechzahl, Abbezahl und auch Transmission dem Markt zur Verfügung stehen.

- Eine Reproduktion sämtlicher durch das Bleioxid beeinflussten und gewünschten optischen und auch glastechnischen Eigenschaften gelingt in der Regel nicht durch den einfachen Ersatz des  $PbO$  durch einen oder mehrere Bestandteile. Vielmehr sind meist Neuentwicklungen der Glaszusammensetzung nötig. Der Patentliteratur sind bereits Schriften zu entnehmen, in denen bleifreie Kronflint- oder Krongläser beschrieben werden. Jedoch weisen diese Gläser noch die verschiedensten Nachteile auf:

- 10 In der deutschen Patentschrift DE 9 73 350 werden Gläser beschrieben, die bleifrei sein können, jedoch zur Erniedrigung der Brechzahl stets Fluor enthalten. Gleiches gilt für die Gläser aus JP 1-133956 A. Im Hinblick auf den schon angesprochenen Umweltschutzgedanken sollte konsequenterweise auch die Verwendung dieser Komponente vermieden werden, da es beim Schmelzprozeß unter Umständen zu schädlichen Fluoremissionen kommen kann.

- Die in der britischen Patentschrift GB 2 029 401 B beschriebenen Gläser enthalten bis zu 20 Gew.-%  $CaO$ . Jedoch wird durch die Einführung von  $CaO$ , insbesondere von größeren Mengen, bei hohen Temperaturen die Viskosität erniedrigt, bei tiefen Temperaturen dagegen erhöht; d. h. die Viskositäts-Temperatur-Kurve wird steiler, die  $CaO$ -Zugabe macht das Glas also kürzer.

- Die europäische Patentschrift EP 0 151 346 B1 nennt Krongläser, die zur Herabsetzung der Schmelztemperaturen hohe  $B_2O_3$ -Gehalte und zum Erreichen des Brechungsindex und zum Einstellen der UV-Kante hohe  $TiO_2$ -Gehalte benötigen und die zwingend  $As_2O_3$  enthalten.  $TiO_2$  verringert die UV-Transmission beträchtlich.  $TiO_2$  kann jedoch insbesondere in größeren Anteilen, zu unerwünschter Färbung der Gläser führen. Die aus dem hohen  $TiO_2$ -Gehalt resultierenden Nachteile bestehen auch bei den Gläsern aus der deutschen Auslegeschrift DE-AS 10 50 965, die bis zu 8 Gew.-%  $TiO_2$  enthalten.

- Wie in den Gläsern aus EP 0 151 346 B1 ist auch in den in JP 4-40301 B2 und JP 4-70262 B2 beschriebenen Krongläsern  $Al_2O_3$  notwendiger Bestandteil (bis zu 10 und 15 bzw. 14 Gew.-%). Solche Gläser werden eine erhöhte Entglasungsneigung besitzen.

- JP 6-107 425 A beschreibt Gläser, deren optische Eigenschaften über einen großen Bereich variieren und die notwendigerweise  $BaO$  (bis zu 45 Gew.-%) und  $Nb_2O_5$  (bis zu 25 Gew.-%) enthalten. Die Verwendung der letztgenannten, teuren Komponente erhöht den Gemengepreis enorm. Die niedrigen  $SiO_2$ -Gehalte der Gläser werden mit relativ hohen Anteilen an  $B_2O_3$  ausgeglichen, was auf eine nicht sehr hohe chemische Beständigkeit der Gläser schließen läßt.

- 35 Es ist Aufgabe der Erfindung, ein bleifreies Kronglas mit einer Brechzahl  $n_d$  zwischen 1,49 und 1,54 und einer Abbezahl  $v_d$  zwischen 55 und 62 zu finden, das eine hohe Lichtdurchlässigkeit im Wellenlängenbereich zwischen 380 nm und 700 nm aufweist und das gut schmelz- und verarbeitbar und kostengünstig produzierbar ist.

Diese Aufgabe wird durch das im Patentanspruch 1 beschriebene Glas gelöst.

- Das Glas liegt in einem  $SiO_2$ - $M_2O$ - $ZnO$ -Glassystem, in dem  $SiO_2$  als Netzwerkbildner fungiert.  $SiO_2$  liegt in Anteilen von 60 bis 75 Gew.-% vor. Es kann gegen bis zu 8 Gew.-%  $B_2O_3$  ausgetauscht werden. Dadurch erniedrigen sich die Einschmelztemperaturen. Bei höheren Anteilen an  $B_2O_3$  würde die chemische Beständigkeit verringert und käme es zu Entmischungen im Glas.

- Zur Erniedrigung der Schmelztemperaturen enthält das Glas  $Na_2O$  (0-12 Gew.-%) und/oder  $K_2O$  (0-25 Gew.-%), wobei die Summe dieser beiden Komponenten, um die Schmelztemperaturen ausreichend herabzusetzen, mindestens 12 Gew.-%, und um die hohe chemische Beständigkeit der Gläser nicht zu verschlechtern, höchstens 25 Gew.-% beträgt. Das Glas kann weiter bis zu jeweils 2 Gew.-%  $Li_2O$  und  $Gs_2O$  enthalten, jedoch soll auch dann die Summe der Alkalioxide 25 Gew.-% nicht überschreiten ( $Na_2O + K_2O + Li_2O + Cs_2O$  12-25 Gew.-%).

- Zur Erreichung der genannten optischen Eigenschaften enthält das Glas 3-15 Gew.-%  $ZnO$ . Um bei den gewünschten Daten den Gehalt an  $ZnO$  niedrig zu halten, kann das Glas auch  $TiO_2$  (0-1 Gew.-%) und  $ZrO_2$  (0-3 Gew.-%) enthalten.

- 50 Höhere Gehalte an  $TiO_2$  führen zu Transmissionseinbußen im UV-Bereich, höhere Gehalte an  $ZrO_2$  setzen die Schmelztemperaturen herauf. Vorzugsweise beträgt im Glas die Summe aus  $TiO_2$  und  $ZrO_2$  wenigstens 0,1 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist es, daß das Glas wenigstens 0,1 Gew.-%  $TiO_2$  enthält.  $TiO_2$  hat nämlich einen stärkeren Einfluß auf die Abbezahl als  $ZnO$ , und ein zu hoher  $ZnO$ -Gehalt würde die Entglasungsstabilität herabsetzen.

- Um die optische Lage zu modifizieren, können dem erfindungsgemäßen Glas noch bis zu 3 Gew.-%  $Nb_2O_5$ , bis zu 3 Gew.-%  $Ta_2O_5$  und bis zu 3 Gew.-%  $WO_3$  zugegeben werden, womit jedoch aufgrund der Kostspieligkeit dieser Komponenten eine Verteuerung des Gemenges verbunden ist.

- Das Glas kann weiterhin bis zu weniger als 5 Gew.-%  $CaO$  enthalten. Durch diese Komponente werden vorteilhaft die chemische Beständigkeit und die Verarbeitbarkeit verbessert. Bei höheren Anteilen besteht jedoch die Gefahr, daß die optischen Eigenschaften nicht mehr erreicht werden.

- 60 Außerdem kann das Glas auch noch bis zu jeweils 3 Gew.-%  $BaO$ ,  $SrO$  und  $MgO$  enthalten, ohne daß sich die Schmelz- und Verarbeitungseigenschaften wesentlich ändern.  $MgO$  senkt jedoch, zumindest bei höheren Anteilen, die Entglasungsstabilität des Glases, so daß auf diese Komponente meist verzichtet wird.

- Innerhalb des im Hauptanspruch beanspruchten Bereiches gibt es zwei separate bevorzugte Glaszusammensetzungsbereiche, die mit ihren Brech- und Abbezahlen jeweils einen handelsüblichen bleihaltigen Glastype ersetzen.

- 65 Dies ist zum einen der  $CaO$ -reiche und  $ZnO$ -reiche Zusammensetzungsbereich (in Gew.-% auf Oxidbasis)  $SiO_2$  65-70;  $B_2O_3$  2-6;  $Na_2O$  3-8;  $K_2O$  9-14;  $CaO$  1-4;  $TiO_2$  0-1;  $ZnO$  7-11;  $ZrO_2$  0-1.

Zum anderen ist es der  $K_2O$ -reiche und  $ZnO$ -arme Zusammensetzungsbereich (in Gew.-% auf Oxidbasis)  $SiO_2$  66-70;  $B_2O_3$  2-5;  $Na_2O$  5-8;  $K_2O$  15-18 mit  $Na_2O + K_2O \leq 25$   $CaO$  0-1;  $TiO_2$  0-1;  $ZnO$  4-7;  $ZrO_2$  0-1.

Dem Gemenge können zur Läuterung des Glases an sich bekannte Läutermittel zugegeben werden. Wird kein  $\text{As}_2\text{O}_3$  verwendet, sondern verwendet man statt dessen z. B. Sulfate, Chloride,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  oder  $\text{CeO}_2$ , was ohne Verluste in bezug auf die Glasqualität möglich ist, so sind die erfindungsgemäß bleifreien Gläser zusätzlich arsenfrei.

Die erfindungsgemäßen bleifreien optischen Gläser, eine weitere Gruppe von Krongläsern mit den genannten Brech- und Abbezahlen, zeichnen sich durch eine hohe Transmission im Wellenlängenbereich, zwischen 380 nm und 700 nm aus. Die Gläser sind gut schmelz- und verarbeitbar und kostengünstig produzierbar; sie weisen eine hohe Entglasungsstabilität und eine gute chemische Beständigkeit auf.

#### Beispiele

Es wurden sechs Beispiele erfindungsgemäßer Gläser aus üblichen Rohstoffen erschmolzen. In der Tabelle sind deren Zusammensetzungen (in Gew.-% auf Oxidbasis) sowie ihre Brechzahl  $n_d$  und ihre Abbezahl  $v_d$  aufgeführt.

Tabelle

Zusammensetzungen (in Gew.-% auf Oxidbasis) erfindungsgemäßer Gläser

	1	2	3	4	5	6
$\text{SiO}_2$	67,89	68,59	66,26	69,02	68,35	67,71
$\text{B}_2\text{O}_3$	3,21	3,53	3,73	4,49	4,59	4,56
$\text{Na}_2\text{O}$	6,96	6,40	6,17	4,59	4,38	4,86
$\text{K}_2\text{O}$	16,08	16,15	12,87	10,71	10,14	10,23
$\text{ZnO}$	5,45	5,04	8,16	8,30	9,40	9,61
$\text{TiO}_2$	0,32	0,14	0,32	0,32	0,40	0,45
$\text{ZrO}_2$	0,10	0,14	-	-	-	-
$\text{CaO}$	-	-	2,49	2,58	2,74	2,59
$n_d$	1,5115	1,5103	1,5213	1,5189	1,5213	1,5220
$v_d$	59,43	60,17	59,16	60,16	59,72	59,47

Zur Verdeutlichung der hohen Transmission seien für Beispiel 2 und Beispiel 6 der spektrale Reintransmissionsgrad bei der Wellenlänge  $\lambda = 400$  nm und einer Schichtdicke  $d = 25$  mm genannt:  $\tau_i(400 \text{ nm}, 25 \text{ mm})$  beträgt 0,991 (Beispiel 2) bzw. 0,995 (Beispiel 6).

#### Patentansprüche

1. Bleifreies Kronglas mit einer Brechzahl  $n_d$  zwischen 1,49 und 1,54 und einer Abbezahl  $v_d$  zwischen 55 und 62, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

$\text{SiO}_2$	60-75
$\text{B}_2\text{O}_3$	0-8
$\text{Na}_2\text{O}$	0-12
$\text{K}_2\text{O}$	0-25
mit $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	12-25
$\text{CaO}$	0-5
$\text{ZnO}$	3-15
$\text{TiO}_2$	0-1
$\text{ZrO}_2$	0-3

und ggf. Läutermittel in den üblichen Mengen.

2. Kronglas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe  $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$  wenigstens 0,1 Gew.-% beträgt.

3. Kronglas nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

$\text{SiO}_2$	65-70
$\text{B}_2\text{O}_3$	2-6
$\text{Na}_2\text{O}$	3-8
$\text{K}_2\text{O}$	9-14
$\text{CaO}$	1-4
$\text{ZnO}$	7-11
$\text{TiO}_2$	0-1

ZrO<sub>2</sub> 0-1

und ggf. Läutermittel in den üblichen Mengen.

4. Kronglas nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

	SiO <sub>2</sub>	66-70
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-5
	Na <sub>2</sub> O	5-8
10	K <sub>2</sub> O	15-18
	mit Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	≤ 25
	CaO	0-1
	ZnO	4-7
	TiO <sub>2</sub>	0-1
15	ZrO <sub>2</sub>	0-1

und ggf. Läutermittel in den üblichen Mengen.

5. Kronglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich enthält:

20	Li <sub>2</sub> O	0-2
	Cs <sub>2</sub> O	0-2
	mit Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O + Li <sub>2</sub> O + Cs <sub>2</sub> O	≤ 25
	MgO	0-3
	SrO	0-3
25	BaO	0-3
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-3
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-3
	WO <sub>3</sub>	0-3

6. Kronglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es bis auf unvermeidliche Verunreinigungen frei ist von Arsenoxid.